

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. September 2005 (09.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/082803 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C04B 24/26**,
C08F 290/14

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001536

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Februar 2005 (16.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 008 200.6
18. Februar 2004 (18.02.2004) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BECKER, Stefan** [DE/DE]; Lange Rötterstr. 102, 68167 Mannheim (DE). **VÖLKEL, Ludwig** [DE/DE]; Odenwaldring 4, 67117 Limburgerhof (DE). **GÖTZ, Thomas** [DE/DE]; Am Pfarrgarten 13, 76774 Leimersheim (DE). **MEYER-ROSCHER, Bernd** [DE/DE]; In der Feuer 10, 67434 Neustadt (DE). **KLUMPE, Markus** [DE/DE]; Deidesheimer Str.36, 68309 Mannheim (DE). **HANSCH, Wolfgang** [DE/DE]; Eichenstrasse 1 e, 67365 Schwegenheim (DE). **BUREK, Arnold** [DE/DE]; Rheinecke 24, 67071 Ludwigshafen (DE). **SPILGER, Stefanie** [DE/DE]; Ostpreussenring 33, 68723 Schwetzingen (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF WATER-SOLUBLE OR WATER-DISPERSIBLE POLYMERS AS ADDITIVES IN MINERAL BUILDING MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG WASSERLÖSLICHER ODER IN WASSER DISPERGIERBARER POLYMERISATE ALS ADDITIVE IN MINERALISCHEN BAUSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of water-soluble or water-dispersible polymers as additives in mineral building materials. The inventive polymers are obtained by polymerization of the alkoxyated derivatives of 3-allyloxy-1,2-propandiol with ethylenically unsaturated monocarboxylic or dicarboxylic acids, the anhydrides, esters or mixtures thereof and optionally with one or more other ethylenically unsaturated monomers C.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung wasserlöslicher oder in Wasser dispergierbarer Polymerisate als Additive in mineralischen Baustoffen. Die erfindungsgemässen Polymerisate sind erhältlich durch Polymerisation alkoxylierter Derivate von 3-Allyloxy-1,2-propandiol, mit ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, deren Anhydriden, Estern oder Gemischen davon sowie gegebenenfalls mit einem oder mehreren weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren C.



WO 2005/082803 A1

Verwendung wasserlöslicher oder in Wasser dispergierbarer Polymerisate als Additive in mineralischen Baustoffen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung wasserlöslicher oder in Wasser dispergierbarer Polymerisate als Additive in mineralischen Baustoffen. Die erfindungsgemäßen Polymerisate sind erhältlich durch Polymerisation alkoxylierter Derivate von 3-Allyloxy-1,2-propandiol, mit ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, deren Anhydriden, Estern oder Gemischen davon sowie gegebenenfalls mit einem oder mehreren weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren C.

10

Copolymere enthaltend alkoxylierte Derivate von 3-Allyloxy-1,2-propandiol sowie (Meth)acrylsäure und ggf. ein weiteres damit copolymerisierbares Monomer, sowie die Verwendung solcher Copolymere als Dispergiermittel für anorganische Pigmente werden in JP 58154761 beschrieben.

15

US 4,500,693 offenbart Copolymere enthaltend alkoxylierte Derivate von 3-Allyloxy-1,2-propandiol und (Meth)acrylsäure, sowie Methoden zur Herstellung solcher Copolymere und deren Verwendung als Dispergiermittel für Pigmente und Inkrustationsinhibitoren.

20

JP 58147413 beansprucht Copolymere enthaltend alkoxylierte Derivate von 3-Allyloxy-1,2-propandiol und ungesättigte Dicarbonsäuren sowie Methoden zu ihrer Herstellung.

25

Additive für mineralische Baustoffe enthaltend alkoxylierte Derivate von Allylalkohol und ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäure werden in der US 5,661,206 beschrieben.

30

Zementdispergiermittel enthaltend Copolymere, die durch Polymerisation von mindestens einem alkoxylierten Derivat von Allylalkohol, mindestens einem Ester von Methacrylsäure oder Acrylsäure mit einem Polyalkylenoxid, mindestens einem Monomer ausgewählt unter Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid sowie mindestens einem Monomer ausgewählt unter Acrylsäure, Methacrylsäure oder Itaconsäure werden in WO 01/21542 beschrieben.

35

WO 01/21541 beschreibt Zementdispergiermittel, die erhalten werden durch Copolymerisation von mindestens einem alkoxylierten Derivat von Allylalkohol, mindestens einem Monomer ausgewählt unter Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, und mindestens einem Monomer ausgewählt unter Acrylsäure, Methacrylsäure oder Itaconsäure.

40

Bisher nicht beschrieben wurde dagegen die Verwendung von Copolymeren, die durch Polymerisation alkoxylierter Derivate von 3-Allyloxy-1,2-propandiol mit ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren erhalten werden als Additiv in mineralischen Baustoffen.

- 5 Copolymere-Strukturen, erhalten durch Polymerisation von mindestens einem alkoxylierten Derivat von 3-Allyloxy-1,2-propandiol, mindestens einer ungesättigten Säure und mindestens einem Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem Polyalkylenoxid wurden bisher ebenfalls nicht im Stand der Technik beschrieben.
- 10 Die bisher aus dem Stand der Technik bekannten Additive bedürfen für die erfindungsgemäßen Verwendungen insgesamt noch der Verbesserung.

Insbesondere ist die verflüssigende Wirkung der Additive in mineralischen Baustoffen bei niedrigen Wasser/Bindemittel-Verhältnissen in der Regel noch nicht ausreichend
15 oder bleibt nur über eine kurze Zeitspanne erhalten. Eine höhere Dosierung des Verflüssigers kann diesen Mangel zwar teilweise ausgleichen, dies hat aber neben der Unwirtschaftlichkeit einer solchen Vorgehensweise erhebliche Einbußen bei der erreichbaren mechanischen Festigkeit oder zumindest nicht akzeptable Verzögerungen der Abbindeggeschwindigkeiten zur Folge.

20 Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, Additive, insbesondere für mineralische Baustoffe zur Verfügung zu stellen, die hinsichtlich ihrer verflüssigenden Wirkung Vorteile gegenüber den bekannten Additiven für mineralische Baustoffe aufweisen.

25 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass wasserlösliche oder wasserdispersierbare Polymerisate, erhältlich durch Polymerisation

- 30 a) wenigstens eines alkoxylierten Derivates von 3-Allyloxy-1,2-propandiol (Monomer A) und,
b) wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure, deren Anhydriden, Estern oder Gemischen davon (Monomer B), sowie
c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer ethylenisch ungesättigter Monomere C

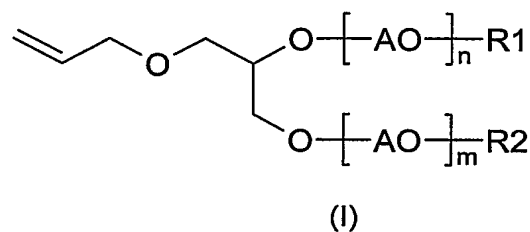
35 vorteilhafte Eigenschaften als Additive in mineralischen Baustoffen aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung der genannten Polymerisate in mineralischen Baustoffen, sowie mineralische Baustoffe, insbesondere Gips- oder Zementdispersiermittel enthaltend die erfindungsgemäßen Polymerisate, sowie Verfahren
40 zu ihrer Herstellung.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polymerisate erhältlich durch Polymerisation

- 5 a) wenigstens eines alkoxylierten Derivates von 3-Allyloxy-1,2-propandiol (Monomer A) und,
 b) wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure, deren Anhydriden, Estern oder Gemischen davon (Monomer B), sowie
 c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer ethylenisch ungesättigter Monomere C,
 10 deren Verwendung in mineralischen Baustoffen, sowie mineralische Baustoffe, insbesondere Gips- oder Zementdispergiermittel enthaltend die erfindungsgemäßen Polymerisate.

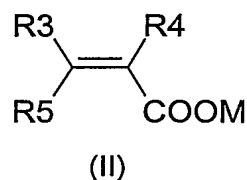
- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Monomer A mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I eingesetzt



wobei

- 20 AO C₁-C₁₂-Alkylenoxid, Styroloxid oder ein Gemisch von zwei oder mehr Arten hiervon bedeutet, wobei die zwei oder mehr Arten entweder in statistischer oder in Blockform verknüpft sein können
 n, m jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 300 bedeuten
 25 R₁, R₂ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₁-C₃₀-Alkanoyl, C₇-C₂₁-Aroyl, Schwefelsäure(halb)ester, oder Phosphorsäureester, bedeuten.

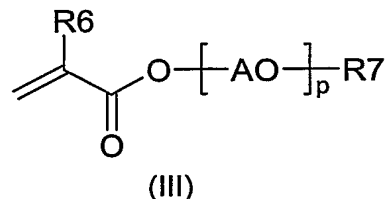
- 30 In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform wird als Monomer B mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel II eingesetzt



wobei

- R3, R4 jeweils unabhängig voneinander entweder gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeuten,
- 5 R5 Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder eine Gruppe COOM bedeutet und
- M Wasserstoff, ein ein- oder zweiwertiges Metallion, Ammonium oder eine organische Ammoniumverbindung bedeuten.

- 10 In einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform wird als Monomer C ein Ester der allgemeinen Formel III von (Meth)acrylsäure mit einem Polyalkylenoxid eingesetzt



wobei

- 15 R6 Wasserstoff oder einen Methylrest bedeutet,
- AO C₁-C₁₂-Alkylenoxid, Styroloxid oder ein Gemisch von zwei oder mehr Arten hiervon bedeutet, wobei die zwei oder mehr Arten entweder in statistischer oder in Blockform verknüpft sein können
- 20 R7 Wasserstoff, C₁-C₃₀-alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₁-C₃₀-Alkanoyl, C₇-C₂₁-Aroyl bedeutet und
- p eine ganze Zahl von 1 bis 300 bedeutet.

- 25 Unter mineralischen Baustoffen sind Zubereitungen zu verstehen, die als wesentliche Bestandteile mineralische Bindemittel wie Kalk, Gips und/oder insbesondere Zement sowie als Zuschläge dienende Sande, Kiese, gebrochene Gesteine oder sonstige Füllstoffe z.B. natürliche oder synthetische Fasern enthalten. Die mineralischen Baustoffe werden in der Regel durch Zusammenmischung der mineralischen Bindemittel und der Zuschläge zusammen mit Wasser in eine gebrauchsfertige Zubereitung überführt, die,
- 30 wenn sie sich selbst überlassen ist, mit der Zeit an der Luft oder auch unter Wasser steinartig aushärtet.

- 35 Unter C₁-C₁₂-Alkylenoxiden versteht man beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, 1-Butylenoxid, Isomere des Butylenoxid, höhere Alkylenoxide, wie Dodecenoxid, Styroloxid sowie Mischungen der Oxide in beliebiger Reihenfolge, wobei der Ethylenoxidgehalt mindestens 40 % betragen sollte. Bevorzugt bedeutet Alkylenoxid Ethylenoxid oder Mischungen aus Ethylenoxid und Propylenoxid.

n und m bedeuten unabhängig voneinander jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 300, bevorzugt von 10 bis 200, ganz besonders bevorzugt von 20 bis 100.

5 p bedeutet eine ganze Zahl von 1 bis 300, bevorzugt von 10 bis 200, ganz besonders bevorzugt von 20 bis 200.

Unter einem C₁-C₃₀-Alkylrest versteht man lineare oder verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffketten mit bis zu 30, vorzugsweise mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, Neopentyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, 1-Decyl, 1-Dodecyl etc., vorzugsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl und i-Propyl, besonders bevorzugt mit einem Kohlenstoffatom (Methyl).

15 Unter einem C₅-C₈-Cycloalkylrest versteht man einen cycloaliphatischen Rest mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, ausgewählt unter Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl, die gegebenenfalls mit 1, 2, 3 oder 4 C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein können.

20 C₆-C₂₀-Aryl steht für Arylgruppen, die 6 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen können, z.B. Phenyl oder Ethylphenyl, oder die über eine Alkyleneinheit gebunden sind, z.B. Benzyl.

25 C₁-C₃₀ Alkanoyl steht für einen Rest, der sich von einer aliphatischen Carbonsäure ableitet und umfasst somit neben Formyl und Acetyl solche Alkylreste, die über eine Carbonylgruppe gebunden sind.

C₇-C₂₁-Aroyl entspricht C₇-C₂₁-Arylcarbonyl und steht für einen Arylrest, der über eine Carbonylgruppe gebunden ist und leitet sich somit von Derivaten der Benzoesäure und der Naphtoesäure ab.

30 Unter einem ein- oder zweiwertigen Metallion versteht man die Kationen der Elemente der ersten und zweiten Hauptgruppe des Periodensystems, d.h. Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ oder Ba²⁺ sowie Ag⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Ce²⁺. Bevorzugt sind die Kationen der Alkali und Erdalkalimetalle Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ und Ba²⁺ sowie Zn²⁺. Besonders bevorzugt Li⁺, Na⁺, K⁺, 35 Mg²⁺, Ca²⁺ und Zn²⁺.

Ein organisches Ammoniumion bedeutet ein einwertiges Ion, das durch Protonierung eines Mono-, Di- oder Trialkylamin oder eines Mono-, Di- oder Trialkanolamins mit 1 – 10 Kohlenstoffatomen entsteht. Beispiele für Mono-, Di- und Trialkylamine sind Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, i-Propylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Di-i-propylamin, Trimethylamin, Triethylamin. Beispiele für Mono-, Di- und

Trialkanolamine sind 2-Aminoethanol, Diethanolamin, Triethanolamin, Triisopropanolamin.

5 R1 bedeutet vorzugsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl und Benzyl, Formyl, Acetyl oder Propionyl, besonders bevorzugt sind Wasserstoff, Methyl, Acetyl und Propionyl.

10 R2 bedeutet vorzugsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl und Benzyl, Formyl, Acetyl oder Propionyl, besonders bevorzugt sind Wasserstoff, Methyl, Acetyl und Propionyl.

R3 und R4 bedeuten vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl.

R5 bedeutet vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder eine Gruppe COOM.

15 M bedeutet vorzugsweise Wasserstoff oder ein einwertiges Metallion.

Als Monomere A werden bevorzugt alkoxylierte Derivate von 3-Allyloxy-1,2-propandiol mit insgesamt (d.h. $n + m$) 20 – 400 mol Alkylendioxy eingesetzt, die als weitere Rest R1 und R2 jeweils unabhängig voneinander bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Acetyl oder Propionyl tragen. Bevorzugte Alkylendioxye sind dabei Ethylendioxy oder Propylendioxy, die jeweils allein oder in Gemischen in statistischer oder Blockreihenfolge im Monomer A vorliegen können.

Als Monomere B werden bevorzugt monoethylenisch ungesättigte C_3 - C_6 -Monocarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure oder 25 2-Ethylpropensäure oder deren Ester eingesetzt oder ethylenisch ungesättigte C_4 - C_6 -Dicarbonsäuren, deren Ester oder Anhydride, wie Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure oder deren Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze.

30 Neben den Monomeren A und B kann das Polymerisat gegebenenfalls noch Monomere C enthalten. Als Monomere C können beispielsweise C_1 - C_8 -Alkylester oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure oder Ester von mit 2 bis 50 mol Ethylendioxy, Propylendioxy, Butylendioxy oder Mischungen davon, alkoxylierten C_1 - C_{18} -Alkoholen mit Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat eingesetzt werden.

Bevorzugt werden als Monomere C Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit einem Polyalkylendioxy 10 – 200 Alkylendioxyeinheiten eingesetzt. Dabei sind Ester von Polyalkylendioxymonoalkylethern mit einer Methylengruppe besonders bevorzugt. Besonders 40 bevorzugte Alkylendioxye sind dabei Ethylendioxy oder Propylendioxy, die allein, in statistischer oder Blockreihenfolge im Monomer C vorliegen können.

Bevorzugte Polymerisate enthalten 10-70, vorzugsweise 30-70 Mol% Monomer A, 1-70, vorzugsweise 5-50 und insbesondere bevorzugt 10-50 Mol% Monomer B und 0-90, vorzugsweise 0-50 Mol% Monomer C.

- 5 Die Herstellung der Alkylenoxide kann z.B. durch Alkoxylierung von 3-Allyloxypropandiol erfolgen, wobei alle aus dem Stand der Technik für die Polymerisation von Alkylenoxiden bekannten und mit Allylethern kompatiblen Katalysatoren in Frage kommen. Einen Überblick über einige Katalysatoren wird z.B. gegeben in F.E. Bailey, Jr, J.V. Koleske, Alkylene Oxides and their Polymers, NY and Basel 1991, S. 35 ff. Be-
- 10 sonders bevorzugt werden basische Katalysatoren wie NaOH, KOH, CsOH, KO^tBu, NaOMe oder Mischungen der Basen mit Kronenethern verwendet. Die Alkoxylierung kann dabei auch schrittweise erfolgen.

- 15 Das Additionsprodukt aus Alkylenoxiden und 3-Allyloxy-1,2-propandiol kann weiter funktionalisiert werden. Beispielsweise können die OH-Gruppen mit Alkylierungsmitteln zu Ethern umgesetzt, mit aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren, deren Halogeniden oder Anhydriden zu Estern umgesetzt werden. Ebenso können die OH-Gruppen in Sulfate, Sulfonate, Phosphate oder Phosphonate überführt werden, so dass anionische Endgruppen resultieren.

- 20 Die Polymerisate können nach üblichen Polymerisationsverfahren als Substanzpolymerisation, Lösungspolymerisation und bei schlechter Löslichkeit der Monomere auch als Emulsions, Dispersions- oder Suspensionspolymerisation durchgeführt werden. Ebenfalls ist es möglich, bei hinreichend schlechter Löslichkeit des Polymerisats im
- 25 Reaktionsgemisch die Polymerisation als Fällungspolymerisation durchzuführen.

- Bei den genannten Polymerisationsverfahren wird bevorzugt unter Ausschluss von Sauerstoff, vorzugsweise in einem Stickstoffstrom gearbeitet. Für alle Polymerisationsmethoden werden die üblichen Apparaturen verwendet, z. B. Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Autoklaven, Rohrreaktoren und Knetter. Bevorzugt sind die Methoden der
- 30 Lösungs- und Emulsionspolymerisation. Erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate durch radikalische, wässrige Emulsionspolymerisation, empfiehlt es sich, dem Reaktionsmedium Tenside oder Schutzkolloide zuzusetzen. Eine Zusammenstellung geeigneter Emulgatoren und Schutzkolloide findet sich beispielsweise in
- 35 Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1 Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, S. 411 ff.

- Die Polymerisation kann in Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, wie z.B. Benzol, Toluol, o-Xylol, p-Xylol, Cumol, Chlorbenzol, Ethylbenzol, technischen Mischungen von Alkylaromaten, Cyclohexan, technischen Aliphatenmischungen, Aceton, Cyclohexanon,
- 40 Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykolen und Glykolderivaten, Polyalkylenglykolen und deren Derivate, Diethylether, tert.-Butylmethylether, Tetrahydrofuran, Essigsäuremethylester,

Isopropanol, Ethanol, Wasser oder Mischungen wie z.B. Isopropanol/Wasser-Mischungen ausgeführt werden. Vorzugsweise wird als Lösungs- oder Verdünnungsmittel Wasser, gegebenenfalls mit Anteilen bis zu 60 Gew.-% an Alkoholen, Glykolen oder Polyalkylenglykolen verwendet. Besonders bevorzugt wird Wasser eingesetzt.

5

Die Polymerisation kann bei Temperaturen von 20 bis 300, vorzugsweise von 20 bis 150 °C und besonders bevorzugt 60 – 120 °C durchgeführt werden. Je nach Wahl der Polymerisationsbedingungen lassen sich gewichtsmittlere Molekulargewichte (M_w) z.B. von 1000 bis 1 00 000, bevorzugt 5000 - 50000 einstellen. M_w wird bestimmt durch Gelpermeationschromatographie.

10

Die Polymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart von Radikale bildenden Verbindungen durchgeführt. Man benötigt von diesen Verbindungen bis zu 30, vorzugsweise 0,05 bis 15, insbesondere bevorzugt 0,2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren. Bei mehrkomponentigen Initiatorsystemen (z.B. Redox-Initiatorsystemen) beziehen sich die vorstehenden Gewichtsangaben auf die Summe der Komponenten.

15

Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Peroxodisulfate, Percarbonate, Peroxidester, Wasserstoffperoxid und Azoverbindungen. Beispiele für Initiatoren, die wasserlöslich oder auch wasserunlöslich sein können, sind Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxidicarbonat, Dilauroylperoxid, Methylethylketonperoxid, Di-tert.-Butylhydroperoxid, Acetylacetonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperbenzoat, Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxodisulfat und Azodiisobutyronitril.

20

25

Die Initiatoren können allein oder in Mischung untereinander angewendet werden, z.B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat. Für die Polymerisation in wässrigem Medium werden bevorzugt wasserlösliche Initiatoren eingesetzt.

30

Auch die bekannten Redox-Initiatorsysteme können als Polymerisationsinitiatoren verwendet werden. Solche Redox-Initiatorsysteme enthalten mindestens eine peroxidhaltige Verbindung in Kombination mit einem Redox-Coinitiator z.B. reduzierend wirkende Schwefelverbindungen, beispielsweise Bisulfite, Sulfite, Thiosulfate, Dithionite und Tetrathionate von Alkalimetallen und Ammoniumverbindungen. So kann man Kombinationen von Peroxodisulfaten mit Alkalimetall- oder Ammoniumhydrogensulfiten einsetzen, z.B. Ammoniumperoxodisulfat und Ammoniumdisulfit. Die Menge der peroxidhaltigen Verbindung zum Redox-Coinitiator beträgt 30 : 1 bis 0,05 : 1.

35

40

In Kombination mit den Initiatoren bzw. den Redoxinitiatorsystemen können zusätzlich Übergangsmetallkatalysatoren eingesetzt werden, z.B. Salze von Eisen, Kobalt, Nickel,

Kupfer, Vanadium und Mangan. Geeignete Salze sind z.B. Eisen (II)-sulfat, Kobalt (II)chlorid, Nickel(II)sulfat, oder Kupfer(I)chlorid. Bezogen auf die Monomeren wird das reduzierend wirkende Übergangsmetallsalz in einer Konzentration von 0,1 ppm bis 1000 ppm eingesetzt. So kann man Kombinationen von Wasserstoffperoxid mit Eisen(II)-
5 Salzen einsetzen, wie beispielsweise 0,5 bis 30 % Wasserstoffperoxid und 0,1 bis 500 ppm Mohrsches Salz.

Auch bei der Polymerisation in organischen Lösungsmitteln können in Kombination mit den oben genannten Initiatoren Redox-Coinitiatoren und/oder Übergangsmetallkatalysatoren mitverwendet werden, z.B. Benzoin, Dimethylanilin, Ascorbinsäure sowie or-
10 ganisch lösliche Komplexe von Schwermetallen, wie Kupfer, Cobalt, Eisen, Mangan, Nickel und Chrom. Die üblicherweise verwendeten Mengen an Redox Coinitiatoren bzw. Übergangsmetallkatalysatoren betragen etwa 0,1 bis 1000 ppm, bezogen auf die eingesetzten Mengen an Monomeren.

15 Um das mittlere Molekulargewicht der Polymerisate zu kontrollieren, ist es oft zweckmäßig, die Copolymerisation in Gegenwart von Reglern durchzuführen. Hierfür können übliche Regler verwendet werden, wie beispielsweise organische SH-Gruppen enthaltende Verbindungen, wie 2-Mercaptoethanol; 2-Mercaptopropanol, 3-
20 Mercaptopropionsäure, Cystein, N-Acetylcystein, aber auch Natriumhypophosphit oder Natriumhydrogensulfid. Die Polymerisationsregler werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren eingesetzt. Auch durch die Wahl des geeigneten Lösungsmittels kann auf das mittlere Molekulargewicht Einfluß genommen werden. So führt die Polymerisation in Gegenwart von Verdünnungsmitteln
25 mit benzyllischen H-Atomen zu einer Verringerung des mittleren Molekulargewichtes durch Kettenübertragung.

Um das Molekulargewicht der Polymerisate zu erhöhen, kann es zweckmäßig sein, die Copolymerisation in Gegenwart von geringen Mengen Vernetzern durchzuführen. Hier-
30 für können übliche Vernetzer wie Bis(acrylsäurester) von Diolen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykolbisacrylat, Triethylenglykol oder Polyethylenglykol in einer Menge von 0,01 – 5 % bezogen auf die Monomere eingesetzt werden.

35 Wird das Polymerisat nach dem Verfahren einer Lösungspolymerisation in Wasser gewonnen, so ist üblicherweise keine Abtrennung des Lösungsmittels notwendig. Besteht dennoch der Wunsch, das Polymerisat zu isolieren, kann z.B. eine Sprühtrocknung durchgeführt werden.

40 Wird das Polymerisat nach der Methode einer Lösungs-, Fällungs- oder Suspensionspolymerisation in einem wasserdampfgefährlichen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch hergestellt, so kann das Lösungsmittel durch Einleiten von Wasserdampf abgetrennt werden, um so zu einer wässrigen Lösung oder Dispersion zu gelangen. Das

Polymerisat kann von dem organischen Verdünnungsmittel auch durch einen Trocknungsprozess abgetrennt werden.

5 Bevorzugt liegen die Polymerisate in Form einer wässrigen Lösung mit Feststoffgehalten von vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, insbesondere 30 bis 65 Gew.-% vor. Die K-Werte der Polymerisate liegen bevorzugt im Bereich von 20 - 50.

10 Die erfindungsgemäßen Polymerisate eignen sich hervorragend als Zusatzmittel für Zementmischungen, wie Beton oder Mörtel. Unter Zement ist beispielsweise Portlandzement, Tonerdezement oder vermischter Zement, wie beispielsweise Puzzolanzenement, Schlackenzement oder andere Typen zu verstehen. Portlandzement wird bevorzugt. Die Copolymere werden in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Zementes eingesetzt.

15 Die Polymerisate können in fester Form, die durch Trocknung, beispielsweise durch Sprühtrocknung von Polymerlösungen oder Dispersionen, wie sie bei der Polymerisation anfallen, erhältlich ist, zu der gebrauchsfertigen Zubereitung des mineralischen Baustoffs gegeben werden. Auch ist es denkbar, die Copolymerisate mit dem mineralischen Bindemittel zu formulieren und hieraus die gebrauchsfertigen Zubereitungen des
20 mineralischen Baustoffs zu bereiten. Vorzugsweise wird das Copolymer in flüssiger, d.h. gelöster emulgierter oder suspendierter Form, beispielsweise in Form der Polymerisationslösung, bei der Zubereitung des mineralischen Baustoffs eingesetzt.

25 Für die Anwendung in Beton oder Mörtel kann es vorteilhaft sein, Polymere einzusetzen, die erst in Gegenwart des alkalischen Betons oder Mörtels in eine wasserlösliche und damit wirksame Form übergehen, wie z.B. Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydridstrukturen. Die langsame Freigabe des wirksamen Polymeren hat eine länger anhaltende Wirksamkeit zur Folge.

30 Die erfindungsgemäßen Polymeren können auch in Kombination mit den bekannten Betonfließmitteln und/oder Betonverflüssigern auf Basis von Naphthalinformaldehyd-Kondensat-Sulfonat, Melaminformaldehyd-Kondensaten-Sulfonat, Phenolsulfonsäure-Formaldehydkondensat, Ligninsulfonaten und Gluconaten eingesetzt werden. Weiterhin können sie zusammen mit Cellulosen, z.B. Alkyl- bzw. Hydroxyalkylcellulosen,
35 Stärken oder Stärkederivaten eingesetzt werden. Auch können sie in Kombination mit hochmolekularen Polyethylenoxiden (Mw 100 000 – 8 000 000) verwendet werden.

40 Weiterhin können Additive wie Luftporenbildner, Expansionsmittel, Hydrophobiermittel, Abbindeverzögerer, Abbindebeschleuniger, Frostschutzmittel, Dichtungsmittel, Pigmente, Korrosionsinhibitoren, Fließmittel, Einpreßhilfen, Stabilisierer oder Mikrohohlkugeln zugemischt werden. Solche Additive sind beispielsweise in der EN 934 beschrieben.

- Grundsätzlich können die erfindungsgemäßen Polymerisate auch zusammen mit filmbildenden Polymerisaten verwendet werden. Hierunter sind solche Polymerisate zu verstehen deren Glasübergangstemperatur $\leq 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $\leq 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $\leq 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ und ganz besonders bevorzugt $\leq 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist. Anhand der von Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser.II) 1, 1956, 123 aufgestellten Beziehung zwischen Glasübergangstemperatur von Homopolymerisaten und der Glasübergangstemperatur von Copolymeren ist der Fachmann in der Lage, geeignete Polymere auszuwählen.
- 10 Weiterhin ist es oftmals von Vorteil, wenn man die erfindungsgemäßen Polymerisate gemeinsam mit Antischaummitteln verwendet. Hierdurch wird verhindert, dass beim Zubereiten der gebrauchsfertigen mineralischen Baustoffe zu viel Luft in Form von Luftporen in den Beton eingetragen werden, welche die Festigkeit des abgebundenen mineralischen Baustoffs herabsetzen würden. Geeignete Antischaummittel umfassen
- 15 insbesondere Antimschaummittel auf Polyalkylenoxidbasis, Trialkylphosphate, wie Tributylphosphat, und Silikon-basierende Entschäumer. Ebenfalls geeignet sind die Ethoxylierungsprodukte und die Propoxylierungsprodukte von Alkoholen mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen. Ebenfalls geeignet sind die Diester von Alkylenglykolen bzw. Polyalkylenglykolen sowie weitere übliche Antischaummittel. Derartige Antischaummittel
- 20 werden üblicherweise in Mengen von 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-% und vorzugsweise von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Polymerisate verwendet.
- Die Antischaummittel können auf verschiedene Weise mit dem Polymer kombiniert werden. Liegt das Polymer beispielsweise als wässrige Lösung vor, kann das Antischaummittel fest oder gelöst zu der Polymerlösung zugegeben werden. Ist das Antischaummittel in der wässrigen Polymerlösung nicht löslich, dann können Emulgatoren oder Schutzkolloide zu seiner Stabilisierung zugesetzt werden.
- 25
- Liegt das erfindungsgemäße Polymerisat in Form eines Feststoffes vor, wie er z.B. aus einer Sprühtrocknung oder Sprühwirbelschichtgranulierung hervorgeht, so kann das Antischaummittel als Feststoff zugemischt werden oder aber beim Sprühtrocknungsprozess oder Sprühgranulierungsprozess gemeinsam mit dem Polymeren konfektioniert werden.
- 30
- Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch darauf einzuschränken:
- 35

Beispiele

I. Analytik

5 Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes

Die Bestimmung des gewichtsmittleren Molekulargewichtes erfolgte durch Gel-Permeations- Chromatographie (=GPC) mit wässrigen Elutionsmitteln.

10 Die GPC wurde mit einer Gerätekombination der Firma Agilent (Serie 1100) durchgeführt. Hierzu gehören:

Begaser	Modell G 1322 A
Isokratische Pumpe	Modell G 1310 A
Autosampler	Modell G 1313 A
15 Säulenofen	Modell G 1316 A
Steuermodul	Modell G 1323 B
Differentialrefraktometer	Modell G 1362 A

20 Als Eluent dient im Falle von in Wasser gelösten Polymeren ein 0,08 mol/L TRIS-Puffer (pH=7,0) in destilliertem Wasser + 0,15 mol/L Chlorid-Ionen aus NaCl und HCl.

Die Trennung fand in einer Trennsäulenkombination statt. Verwendet werden die Säulen Nr. 787 und 788 (je 8 x 30 mm) der Firma PSS mit Trennmaterial GRAL BIO linear. Die Durchflussgeschwindigkeit betrug 0,8 mL/min bei einer Säulen-Temperatur von 23 °C.

25 Die Kalibrierung erfolgt mit Polyethylenoxid-Standards der Fa. PPS mit Molekulargewichten von $M = 194 - 1700000$ [mol/g].

Bestimmung des K-Wertes

30 Die K-Werte der wässrigen Natriumsalzlösungen der Copolymerisate wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58-64 und 71-74 (1932) in wässriger Lösung bei einem pH-Wert von 7, einer Temperatur von 25 °C und einer Polymerkonzentration des Natriumsalzes des Copolymerisates von 1 Gew.-% bestimmt.

35 Bestimmung des Feststoffgehaltes

40 Die Bestimmung des Feststoffgehaltes erfolgt mit dem elektronischen Feuchtigkeitsbestimmer IR30 der Fa. Sartorius. Dazu wird eine genau definierte Menge Probe (ca. 0,5-1 g) in ein Aluminiumschälchen, versehen mit einem Filter für IR-Trockner der Fa. Sartorius eingewogen (Einwaage). Dann wird im automatischen Messmodus bei 90 °C

bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und erneut die Masse der Probe bestimmt. Der prozentuale Feststoffgehalt (FG) errechnet sich wie folgt:

$$\text{FG} = \text{Auswaage} \times 100 / \text{Einwaage} [\text{Gew.}\%]$$

5

II. Synthese

Alkoxylierung

10

Beispiel A

3-Allyloxy-1,2-propandiol+16 EO

15

In einem 20 L Stahlreaktor mit Mantelkühlung, Oxiddosierung und Innenthermometer wurden 925 g (6,99 mol) 3-Allyloxypropandiol und 19,2 g 45%ige wässrige Kaliumhydroxidlösung vorgelegt. Zum Inertisieren wurde der Reaktor dreimal bei 25 °C evakuiert und anschließend jeweils mit Stickstoff ein Druck von 14,1 bar aufgebaut. Dann wurde auf 1 bar entspannt und auf 100 °C Innentemperatur aufgeheizt. Für 150 Minuten wurde zum Entwässern der Vorlage der Reaktor auf < 15 mbar evakuiert. Daraufhin wurde der Stickstoffdruck im Reaktor auf 0,6 bar eingestellt und die Innentemperatur auf 120 °C erhöht. Nun wurden innerhalb von 170 Minuten 4933 g (111,98 mol) Ethylenoxid so zudosiert, dass der Druck zwischen 1,3 bar und 4,3 bar gehalten wurde und die Innentemperatur zwischen 120 °C und 130 °C gehalten wurde. Nach beendeter Zugabe wurde der Reaktorinhalt auf 80 °C abgekühlt und 5810 g Produkt abgelassen.

25

Beispiel B

3-Allyloxy-1,2-propandiol+40 EO

30

In den gleichen Reaktor wie im Beispiel 1 beschrieben wurden 5700 g des Produktes aus Beispiel 1 (3-Allyloxypropandiol + 16 EO) vorgelegt. Zum Inertisieren wurde dreimal bei 25 °C evakuiert und anschließend jeweils mit Stickstoff ein Druck von 13,6 bar aufgebaut.

35

Dann wurde auf 1 bar entspannt und auf 100 °C Innentemperatur aufgeheizt. Für 60 Minuten wurde zum Entwässern der Vorlage der Reaktor auf < 15 mbar evakuiert. Daraufhin wurde der Stickstoffdruck im Reaktor auf 0,7 bar eingestellt und die Innentemperatur auf 120 °C erhöht. Nun wurden innerhalb von 240 Minuten 7200 g (163,44 mol) Ethylenoxid so zudosiert, dass der Druck zwischen 1,3 bar und 3,7 bar gehalten wurde und die Innentemperatur zwischen 120 °C und 131 °C gehalten wurde. Nach beendeter Zugabe wurde der Reaktorinhalt auf 80 °C abgekühlt und 12833 g Produkt abgelassen. Das Produkt hatte eine OH-Zahl von 60,2 mg KOH/g.

40

Polymerisation

Beispiel 1:

In einen 1L Glasreaktor mit Ankerrührer, Thermometer, Stickstoff-Einleitung, Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 150g 3-Allyloxy-1,2-propandiol+40EO, gelöst in 269,92g Wasser sowie 7,6mg Eisen(II)sulfat Heptahydrat vorgelegt und mit 2,5g 10%iger Essigsäure auf pH 7 neutralisiert. Zum Inertisieren wurde Stickstoff in den Reaktor eingeleitet und dann wurde die Mischung auf 100°C Innentemperatur aufgeheizt. Bei Rückfluss wurden 4,1g 10%ige Wasserstoffperoxidlösung zugegeben. Nach 5 Minuten Wartezeit wurden folgende Zuläufe zudosiert:

- a) 30,44 g Acrylsäure gelöst in 49,56 g Wasser wurden in 8,5 Stunden zudosiert, dabei wurden 27 g der Dosiermenge in der ersten Stunde, weitere 27 g in den nächsten 2 Stunden, 13 g in den folgenden 2 Stunden und der Rest des Zulaufs in 3,5 Stunden zugeben.
- b) Zur gleichen Zeit beginnend wie Zulauf a) wurden 36,91 g einer 10%igen Wasserstoffperoxidlösung in 9 Stunden kontinuierlich zudosiert.
- c) Zwei Stunden nach Beginn der Zuläufe a) und b) wurden 23,04 g einer 5%igen wässrigen Mercaptopropionsäurelösung innerhalb von 7 Stunden kontinuierlich zudosiert.

Nach Beenden der genannten Zuläufe wurde noch 1 h bei 100 °C nachpolymerisiert, um die Polymerisation zu vervollständigen. Anschließend wurde der Reaktorinhalt auf 20 °C gekühlt und mit 50%iger Natronlauge neutralisiert.

Beispiel 2:

In einen 1L Glasreaktor mit Ankerrührer, Thermometer, Stickstoff-Einleitung, Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 200 g 3-Allyloxy-1,2-propandiol+40EO, gelöst in 83,06 g Wasser sowie 7,6mg Eisen(II)sulfat Heptahydrat vorgelegt und mit 3,45 g 10%iger Essigsäure auf pH 7 neutralisiert. Zum Inertisieren wurde Stickstoff in den Reaktor eingeleitet und dann wurde 100°C Innentemperatur aufgeheizt. Bei Rückfluss wurden 4,1g 10%ige Wasserstoffperoxidlösung zugegeben. Nach 5 Minuten Wartezeit wurden folgende Zuläufe zudosiert:

- a) 30,41 g Acrylsäure in 10 Stunden kontinuierlich zudosiert.
- b) Zur gleichen Zeit beginnend wie Zulauf a) wurden 36,92 g einer 10%igen Wasserstoffperoxidlösung in 10,5 Stunden kontinuierlich zudosiert.

Nach Beenden der genannten Zuläufe wurde noch 1 h bei 100 °C nachpolymerisiert, um die Polymerisation zu vervollständigen. Anschließend wurde der Reaktorinhalt auf 20 °C gekühlt und mit 50%iger Natronlauge neutralisiert.

5 Beispiel 3:

In einen 1L Glasreaktor mit Ankerrührer, Thermometer, Stickstoff-Einleitung, Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 119,96 g 3-Allyloxy-1,2-propandiol+40EO, gelöst in 236,82 g Wasser sowie 9,5 mg Eisen(II)sulfat Heptahydrat vorgelegt und mit 1,43 g 10%iger Essigsäure auf pH 7 neutralisiert. Zum Inertisieren wurde Stickstoff in den Reaktor eingeleitet und dann wurde auf 100°C Innentemperatur aufgeheizt. Unter Rückfluss wurden 5,13 g 10%ige Wasserstoffperoxidlösung zugegeben. Nach 5 Minuten Wartezeit wurden folgende Zuläufe zudosiert:

- 15 a) 36,51g Acrylsäure gelöst in 263,49g 50%ige wässriger Methylpolyethylenglycol-methacrylat-lösung (M= 2080g/mol; bezogen von Fa. Aldrich) wurden in zwei gleichen Teilmengen zugetropft, die erste innerhalb von 2 Stunden, die zweite innerhalb von 4 Stunden.
- 20 b) Zur gleichen Zeit beginnend wie Zulauf a) wurden 46,17 g einer 10%igen Wasserstoffperoxidlösung in 6,25 Stunden kontinuierlich zudosiert.
- c) Zwei Stunden nach Beginn der Zuläufe a) und b) wurden 28,82 g einer 10%igen wässrigen Mercaptopropionsäurelösung innerhalb von 4,25 Stunden kontinuierlich zudosiert.
- 25

Nach Beenden der genannten Zuläufe wurde noch 1 h bei 100 °C nachpolymerisiert, um die Polymerisation zu vervollständigen. Anschließend wurde der Reaktorinhalt auf 20 °C gekühlt und mit 50%iger Natronlauge neutralisiert.

30

Beispiel 4

In einen 1L Glasreaktor mit Ankerrührer, Thermometer, Stickstoff-Einleitung, Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 94,94 g 3-Allyloxy-1,2-propandiol+40EO, gelöst in 121,02 g Wasser vorgelegt. Zum Inertisieren wurde Stickstoff in den Reaktor eingeleitet und dann wurde 100°C Innentemperatur aufgeheizt. Bei Rückfluss wurden 2,71 g 10%ige wässrige Natriumperoxodisulfatlösung zugegeben. Nach 5 Minuten Wartezeit wurden folgende Zuläufe zudosiert:

- 40 a) 17,70 g Acrylsäure, 13,19 g Methacrylsäure, 54,58 g Methylpolyethylenglycol-methacrylat (M= 1068g/mol) und 6,31 g Natriumhypophosphit gelöst in in 128,21

g Wasser wurden in zwei gleichen Teilmengen zudosiert, die erste in 2 Stunden, die zweite in 4 Stunden.

- 5 b) Zur gleichen Zeit beginnend wie Zulauf a) wurden 24,39 g einer 10%igen wässrigen Natriumperoxodisulfatlösung in 6,25 Stunden kontinuierlich zudosiert.

Nach Beenden der genannten Zuläufe wurde noch 1 h bei 100 °C nachpolymerisiert, um die Polymerisation zu vervollständigen. Anschließend wurde der Reaktorinhalt auf 20 °C gekühlt und mit 50%iger Natronlauge neutralisiert.

10

Vergleichsbeispiel 1:

15 In einen 1L Glasreaktor mit Ankerrührer, Thermometer, Stickstoff-Einleitung, Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 150 g Allylalkohol+40EO, gelöst in 130,26 g Wasser sowie 5,7 mg Eisen(II)sulfat Heptahydrat vorgelegt. Zum Inertisieren wurde Stickstoff in den Reaktor eingeleitet und dann wurde die Mischung 100°C Innentemperatur aufgeheizt. Bei Rückfluss wurden 3,09 g 10%ige Wasserstoffperoxidlösung zugegeben. Nach 5 Minuten Wartezeit wurden folgende Zuläufe zudosiert:

- 20 a) 23,75 g Acrylsäure gelöst in 96,25 g Wasser wurden in 8 Stunden zudosiert, dabei wurden 40 g der Dosiermenge in der ersten Stunde, weitere 20 g in den nächsten 2 Stunden und der Rest des Zulaufs in 3 Stunden zugegeben.
- 25 b) Zur gleichen Zeit beginnend wie Zulauf a) wurden 27,84 g einer 10%igen Wasserstoffperoxidlösung in 8,5 Stunden kontinuierlich zudosiert.
- 30 c) Zwei Stunden nach Beginn der Zuläufe a) und b) wurden 17,38 g einer 5%igen wässrigen Mercaptopropionsäurelösung innerhalb von 6,5 Stunden kontinuierlich zudosiert.

Nach Beenden der genannten Zuläufe wurde noch 1 h bei 100 °C nachpolymerisiert, um die Polymerisation zu vervollständigen. Anschließend wurde der Reaktorinhalt auf 20 °C gekühlt und mit 50%iger Natronlauge neutralisiert.

35 Vergleichsbeispiel 2:

40 In einen 1L Glasreaktor mit Ankerrührer, Thermometer, Stickstoff-Einleitung, Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 130 g Allylalkohol+40EO gelöst in 50,00 g Wasser sowie 5 mg Eisen(II)sulfat Heptahydrat vorgelegt. Zum Inertisieren wurde Stickstoff in den Reaktor eingeleitet und dann wurde auf 100 °C Innentemperatur aufgeheizt. Bei Rückfluss wurden 3,00 g 10%ige Wasserstoffperoxidlösung zugegeben. Nach 5 Minuten Wartezeit wurden folgende Zuläufe zudosiert:

- a) 21,01 g Acrylsäure wurden in 10 Stunden zudosiert.
- b) Zur gleichen Zeit beginnend wie Zulauf a) wurden 27,00 g einer 10%igen Wasserstoffperoxidlösung in 10,5 Stunden kontinuierlich zudosiert.

Nach Beenden der genannten Zuläufe wurde noch 1 h bei 100 °C nachpolymerisiert, um die Polymerisation zu vervollständigen. Anschließend wurde der Reaktorinhalt auf 20 °C gekühlt und mit 50%iger Natronlauge neutralisiert.

Vergleichsbeispiel 3:

In einen 1L Glasreaktor mit Ankerrührer, Thermometer, Stickstoff-Einleitung, Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 122,00 g Allylalkohol+40EO, gelöst in 205,05 g Wasser sowie 9,9 mg Eisen(II)sulfat Heptahydrat vorgelegt. Zum Inertisieren wurde Stickstoff in den Reaktor eingeleitet und dann wurde 100°C Innentemperatur aufgezogen. Bei Rückfluss wurden 6,00 g 10%ige Wasserstoffperoxidlösung zugegeben. Nach 5 Minuten Wartezeit wurden folgende Zuläufe zudosiert:

- a) 38,6 g Acrylsäure gelöst in 278,8g 50%ige wässriger Methylpolyethylenglycol-methacrylat-lösung (M= 2080g/mol; bezogen von Fa. Aldrich) wurden in zwei gleichen Teilmengen zudosiert, die erste in 2 Stunden, die zweite in 4 Stunden.
- b) Zur gleichen Zeit beginnend wie Zulauf a) wurden 54,00 g einer 10%igen Wasserstoffperoxidlösung in 6,25 Stunden kontinuierlich zudosiert.
- c) Zwei Stunden nach Beginn der Zuläufe a) und b) wurden 45,00 g einer 10%igen wässrigen Mercaptopropionsäurelösung innerhalb von 4,25 Stunden kontinuierlich zudosiert.

Nach Beenden der genannten Zuläufe wurde noch 1 h bei 100 °C nachpolymerisiert, um die Polymerisation zu vervollständigen. Anschließend wurde der Reaktorinhalt auf 20 °C gekühlt und mit 50%iger Natronlauge neutralisiert.

Prüfung

- Prüfverfahren für Betonfließmittel auf Basis der EN 196 bzw. DIN 18555 Teil 2: Geräte:

- Mischer Typ 203 (Fa. Testing Bluhm und Feuerhard GmbH)
- Stoppuhr
- Laborwaage (Genauigkeit +- 1g)
- Ausbreittisch d=300mm (Fa. Testing Bluhm und Feuerhard GmbH)
- Setztrichter

- Tropftrichter mit Schlauchanschluss
- Löffel
- Rütteltisch Typ 2.0233 ((Fa. Testing Bluhm und Feuerhard GmbH)

5 Einsatzsstoffe:

1500 g Normsand CEN I – III
500 g Heidelberger Zement CEM I 32,5 R
225 g Wasser (enthaltend die polymeren Additive)

10

Die zu prüfende Polymerlösung wird 1 Tag vor der Prüfung mit 0,1-0,3% eines geeigneten Entschäumers versetzt.

Durchführung der Prüfung

15

a) Herstellung des Mörtels

Die gesamte Menge der Trockenmischung (Zement + Sand) wird eine Minute mit dem Mischer Typ 203 homogen gemischt.

20

Anschließend wird mittels Tropftrichter das Wasser, enthaltend das zu prüfende Polymer und einen Entschäumer, über einen Zeitraum von 30 Sekunden kontinuierlich zu dosiert. Nach 3 Minuten Nachrührzeit ist die Herstellung des Mörtels beendet.

25 Anschließend erfolgt die erste Messung des Außbreitmaßes

Wasser oder Wasser/Fließmittel- Gemisch

b) Ausbreitversuch nach DIN 18555 Teil 2

30

Zur Bestimmung des Ausbreitmaßes wird der Setztrichter mittig auf die Glasscheibe des Ausbreitmaßtisches gestellt, der Mörtel in zwei Schichten eingefüllt und jede Schicht durch Andrücken mit dem Löffel verdichtet. Während des Einfüllens wird der Setztrichter mit einer Hand auf die Glasplatte gedrückt. Der überstehende Mörtel wird abgestrichen und die freie Fläche des Ausbreitmaßtisches wird gereinigt. Anschließend wird der Setztrichter langsam senkrecht nach oben gezogen und der Mörtel auf der Glasplatte mit 15 Hubschlägen ausgebreitet.

35

40

Nun wird der Durchmesser des ausgebreiteten Mörtels in zwei rechtwinklig zueinander stehenden Richtungen gemessen. Das Ergebnis wird in cm als arithmetisches Mittel angegeben.

Die Bestimmung erfolgt nach 5, 30, 60, und 90 Minuten. Vor jeder Messung wird der Mörtel kurz aufgerührt.

	Feststoff [%]	pH-Wert	K-Wert [1% in H ₂ O]	Mn Zahlenmittel	Mw Gewichtsmittel	Fließmittel Dosierung	Ausbreitmaß			
							5 Min.	30 Min.	60 Min.	90 Min.
Beispiel 1	37,7	6,8	29,1	4100	19500	0,20 %	17,1	16,9	15,4	14,5
Beispiel 2	62,9	6,5	28,7	4700	32400	0,20 %	17,4	16,6	15,6	14,7
Beispiel 3	39,0	6,8	38,7	7800	60000	0,20 %	16,7	15,7	14,7	13,3
Beispiel 4	39,3	7,0	22,3	4500	14200	0,20 %	18,2	17,0	16,2	15,8
Vergleichs- beispiel 1	39,3	6,7	33,5	4500	28500	0,20 %	16,8	15,0	14,0	13,2
Vergleichs- beispiel 2	61,6	6,8	34,9	8100	29300	0,20 %	17,7	16	14,7	14
Vergleichs- beispiel 3	39,4	6,7	39,3	6400	64000	0,20 %	15,4	14,2	12,7	

Patentansprüche

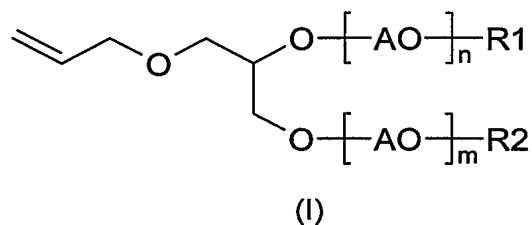
1. Verwendung eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymerisats, erhältlich durch Polymerisation

5

- a) wenigstens eines alkoxylierten Derivates von 3-Allyloxy-1,2-propandiol (Monomer A) und,
 b) wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure, deren Anhydriden, Estern oder Gemischen davon (Monomer B), sowie
 10 c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer ethylenisch ungesättigter Monomere C

als Additiv in mineralischen Baustoffen.

- 15 2. Verwendung von Polymerisaten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomer A mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I eingesetzt wird.

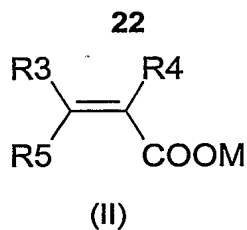


20 wobei

- AO C₁-C₁₂-Alkylenoxid, Styroloxid oder ein Gemisch von zwei oder mehr Arten hiervon bedeutet, wobei die zwei oder mehr Arten entweder in statistischer oder in Blockform verknüpft sein können
 25 n, m jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 300 bedeuten
 R1, R2 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₁-C₃₀-Alkanoyl, C₇-C₂₁-Aroyl, Schwefelsäure(halb)ester, oder Phosphorsäureester, bedeuten.

30

3. Verwendung von Polymerisaten gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomer B mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel II eingesetzt wird



wobei

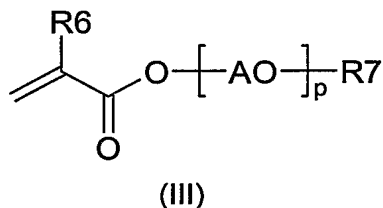
- 5 R3, R4 jeweils unabhängig voneinander entweder gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeuten,
 R5 Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder eine Gruppe COOM bedeutet und
 M Wasserstoff, ein ein- oder zweiwertiges Metallion, Ammonium oder eine organische Ammoniumverbindung bedeuten.

10

4. Verwendung von Polymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w der Polymerisate im Bereich von 1000 bis 100 000 liegt.

15

5. Verwendung von Polymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomer C ein Ester der allgemeinen Formel III von (Meth)acrylsäure mit einem Polyalkylenoxid eingesetzt wird,



20

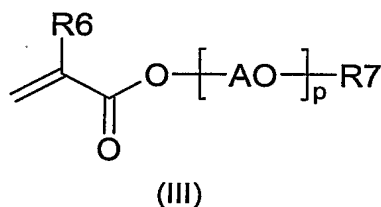
wobei

- 25 R6 Wasserstoff oder einen Methylrest bedeutet,
 AO C₁-C₁₂-Alkylenoxid, Styroloxid oder ein Gemisch von zwei oder mehr Arten hiervon bedeutet, wobei die zwei oder mehr Arten entweder in statistischer oder in Blockform verknüpft sein können
 R7 Wasserstoff, C₁-C₃₀-alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₁-C₃₀-Alkanoyl, C₇-C₂₁-Aroyl bedeutet und
 p eine ganze Zahl von 1 bis 300 bedeutet.

30

6. Verwendung von Polymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 als Zement-Dispergiermittel.

7. Verwendung von Polymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als Gips-Dispergiermittel.
8. Polymerisate erhältlich durch Polymerisation
- 5
- a) wenigstens eines alkoxylierten Derivates von 3-Allyloxy-1,2-propandiol (Monomer A) und,
- b) wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure, deren Anhydriden, Estern oder Gemischen davon (Monomer B), sowie
- 10 c) gegebenenfalls eines oder mehrerer weiterer ethylenisch ungesättigter Monomere C.
9. Polymerisate gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Monomer C ausgewählt aus den Estern der (Meth)Acrylsäure mit einem Polyalkylenoxid der allgemeinen Formel III eingesetzt wird,
- 15



wobei

20

R6 Wasserstoff oder einen Methylrest bedeutet,

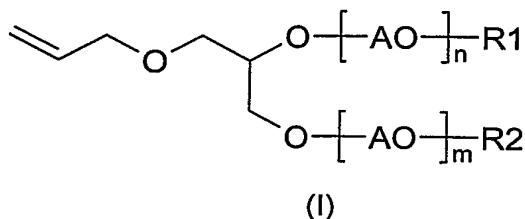
AO C₁-C₁₂-Alkylenoxid, Styroloxid oder ein Gemisch von zwei oder mehr Arten hiervon bedeutet, wobei die zwei oder mehr Arten entweder in statistischer oder in Blockform verknüpft sein können.

25

R7 Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₁-C₃₀-Alkanoyl, C₇-C₂₁-Aroyl bedeutet und

p eine ganze Zahl von 1 bis 300 bedeutet.

10. Polymerisate gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomer A mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I eingesetzt wird.
- 30

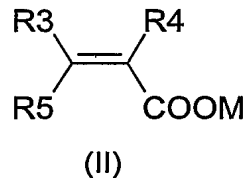


wobei

- AO C₁-C₁₂-Alkylenoxid, Styroloxid oder ein Gemisch von zwei oder mehr Arten hiervon bedeutet, wobei die zwei oder mehr Arten entweder in statistischer oder in Blockform verknüpft sein können
- 5 n, m jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 300 bedeuten
- R1,R2 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₁-C₃₀-Alkanoyl, C₇-C₂₁-Aroyl, Schwefelsäure(halb)ester, oder Phosphorsäureester, bedeuten.

10

11. Polymerisate gemäß einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomer B mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel II eingesetzt wird



15

wobei

- R3, R4 jeweils unabhängig voneinander entweder gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeuten,
- 20 R5 Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder eine Gruppe COOM bedeutet und
- M Wasserstoff, ein ein- oder zweiwertiges Metallion, Ammonium oder eine organische Ammoniumverbindung bedeuten.

- 25 12. Zement-Dispergiermittel, enthaltend mindestens ein Polymerisat gemäß einem der Ansprüche 8 bis 11.

13. Gips-Dispergiermittel, enthaltend mindestens ein Polymerisat gemäß den Ansprüchen 8 bis 12.

- 30 14. Mineralischer Baustoff enthaltend Zement, Wasser, sowie wenigstens ein Polymerisat gemäß einem der Ansprüche 8 bis 11, sowie weitere übliche Zuschlagstoffe.

- 35 15. Mineralischer Baustoff enthaltend Gips, Wasser, sowie wenigstens ein Polymerisat gemäß einem der Ansprüche 8 bis 11, sowie weitere übliche Zuschlagstoffe.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001536

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C04B24/26 C08F290/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C04B C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 500 693 A (TAKEHARA ET AL) 19 February 1985 (1985-02-19) cited in the application the whole document	1-4, 6-8, 10-15
Y	-----	5, 9
X	EP 0 291 073 A (NIPPON OIL AND FATS COMPANY, LIMITED) 17 November 1988 (1988-11-17) column 1, line 51 - column 4, line 26 example 4 ----- -/--	1-4, 6-8, 10-15

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 June 2005

Date of mailing of the international search report

27/06/2005

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gattinger, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001536

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 277 (C-199), 9 December 1983 (1983-12-09) & JP 58 154761 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO KK), 14 September 1983 (1983-09-14) cited in the application abstract	8,10,11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 263 (C-196), 24 November 1983 (1983-11-24) & JP 58 147413 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO KK), 2 September 1983 (1983-09-02) cited in the application abstract	8,10,11
Y	EP 1 209 133 A (KAO CORPORATION) 29 May 2002 (2002-05-29) paragraph '0009!	5,9
Y	US 5 661 206 A (TANAKA ET AL) 26 August 1997 (1997-08-26) cited in the application column 1, line 30 - column 3, line 6	5,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/001536

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4500693	A	19-02-1985	JP 1038408 B	14-08-1989
			JP 1551892 C	23-03-1990
			JP 58147412 A	02-09-1983
			JP 1577504 C	13-09-1990
			JP 2004626 B	29-01-1990
			JP 58154761 A	14-09-1983
			JP 58007415 A	17-01-1983
			JP 1448942 C	11-07-1988
			JP 58009987 A	20-01-1983
			JP 62059640 B	11-12-1987
EP 0291073	A	17-11-1988	JP 2541218 B2	09-10-1996
			JP 63285140 A	22-11-1988
			DE 3869192 D1	23-04-1992
			EP 0291073 A2	17-11-1988
			US 4946904 A	07-08-1990
JP 58154761	A	14-09-1983	JP 1577504 C	13-09-1990
			JP 2004626 B	29-01-1990
			US 4500693 A	19-02-1985
JP 58147413	A	02-09-1983	JP 1036486 B	01-08-1989
			JP 1551893 C	23-03-1990
EP 1209133	A	29-05-2002	JP 2002167255 A	11-06-2002
			JP 3515516 B2	05-04-2004
			JP 2002167256 A	11-06-2002
			EP 1209133 A2	29-05-2002
			EP 1471042 A2	27-10-2004
			US 2004242760 A1	02-12-2004
			US 2004235687 A1	25-11-2004
			US 2002099115 A1	25-07-2002
US 5661206	A	26-08-1997	AU 678458 B2	29-05-1997
			AU 6465794 A	15-12-1994
			CA 2125521 A1	12-12-1994
			CH 689118 A5	15-10-1998
			DE 4420444 A1	30-03-1995
			FR 2706447 A1	23-12-1994
			GB 2280180 A ,B	25-01-1995
			IT RM940369 A1	12-12-1994
			JP 3180864 B2	25-06-2001
			JP 7053249 A	28-02-1995
			SG 52673 A1	28-09-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/001536

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C04B24/26 C08F290/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C04B C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 500 693 A (TAKEHARA ET AL) 19. Februar 1985 (1985-02-19) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-4, 6-8, 10-15
Y		5, 9
X	EP 0 291 073 A (NIPPON OIL AND FATS COMPANY, LIMITED) 17. November 1988 (1988-11-17) Spalte 1, Zeile 51 - Spalte 4, Zeile 26 Beispiel 4	1-4, 6-8, 10-15
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Juni 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gattinger, I

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001536

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 007, Nr. 277 (C-199), 9. Dezember 1983 (1983-12-09) & JP 58 154761 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO KK), 14. September 1983 (1983-09-14) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	8,10,11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 007, Nr. 263 (C-196), 24. November 1983 (1983-11-24) & JP 58 147413 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO KK), 2. September 1983 (1983-09-02) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	8,10,11
Y	EP 1 209 133 A (KAO CORPORATION) 29. Mai 2002 (2002-05-29) Absatz '0009!	5,9
Y	US 5 661 206 A (TANAKA ET AL) 26. August 1997 (1997-08-26) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 30 - Spalte 3, Zeile 6	5,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001536

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4500693	A	19-02-1985	JP 1038408 B	14-08-1989
			JP 1551892 C	23-03-1990
			JP 58147412 A	02-09-1983
			JP 1577504 C	13-09-1990
			JP 2004626 B	29-01-1990
			JP 58154761 A	14-09-1983
			JP 58007415 A	17-01-1983
			JP 1448942 C	11-07-1988
			JP 58009987 A	20-01-1983
			JP 62059640 B	11-12-1987
EP 0291073	A	17-11-1988	JP 2541218 B2	09-10-1996
			JP 63285140 A	22-11-1988
			DE 3869192 D1	23-04-1992
			EP 0291073 A2	17-11-1988
			US 4946904 A	07-08-1990
JP 58154761	A	14-09-1983	JP 1577504 C	13-09-1990
			JP 2004626 B	29-01-1990
			US 4500693 A	19-02-1985
JP 58147413	A	02-09-1983	JP 1036486 B	01-08-1989
			JP 1551893 C	23-03-1990
EP 1209133	A	29-05-2002	JP 2002167255 A	11-06-2002
			JP 3515516 B2	05-04-2004
			JP 2002167256 A	11-06-2002
			EP 1209133 A2	29-05-2002
			EP 1471042 A2	27-10-2004
			US 2004242760 A1	02-12-2004
			US 2004235687 A1	25-11-2004
			US 2002099115 A1	25-07-2002
US 5661206	A	26-08-1997	AU 678458 B2	29-05-1997
			AU 6465794 A	15-12-1994
			CA 2125521 A1	12-12-1994
			CH 689118 A5	15-10-1998
			DE 4420444 A1	30-03-1995
			FR 2706447 A1	23-12-1994
			GB 2280180 A , B	25-01-1995
			IT RM940369 A1	12-12-1994
			JP 3180864 B2	25-06-2001
			JP 7053249 A	28-02-1995
			SG 52673 A1	28-09-1998